Massenspektrographische Untersuchungen an Wasserstoff- und Heliumkanalstrahlen (H_3^+, H_2^-, HeH^+, HeD^+, He^-)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Doktorwürde der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 22. März 1938

von

Julius Walther Hiby
aus Totteridge

1 9 3 9

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Berichterstatter: Prof. Dr. E. Rüchardt
Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 19

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“ 5. Folge, Band 34, Heft 5. 1939.
Printed in Germany

Einleitung

Ein interessanter Bestandteil des Wasserstoffkanalstrahls ist das Teilchen H_3^+, das positive Ion einer 3atomigen Wasserstoffmodifikation. J. J. Thomson[1]) entdeckte es bei seinen massenspektrographischen Arbeiten; spätere Untersuchungen[2]) ergaben, daß sich dieses Teilchen in der Glimmentladung durch Ionenstoß nach der Gleichung $H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$ bei genügend hohem Gasdruck sehr häufig bildet, ebenso auch das analoge Ion D_3^+ in Deuterium.

Nach der Auffindung des positiven Ions interessierten sich natürlich die Chemiker für die Möglichkeit der Existenz eines Moleküls H_3 in neutralem Zustand. In einer großen Anzahl chemischer Arbeiten[3]) wurde behauptet, daß bei verschiedenen Prozessen, meistens jedoch in der Glimmentladung, eine aktive Form des Wasserstoffs auftreten kann, die sich durch die Art ihrer reduzierenden Eigenschaften von atomarem Wasserstoff wesentlich unterscheidet; es lag nahe, an die Bildung eines „Hyzons" H_3, eines Ozons des Wasserstoffs zu denken. Die Behauptungen konnten jedoch immer widerlegt, die Vorgänge einwandfrei durch bereits bekannte Reaktionen erklärt werden.

In manchen Fällen handelte es sich um eine Täuschung durch Bildung von Schwefelwasserstoff oder Siliciumwasserstoffen, wie die Untersuchungen von A. Bach[4]), F. Paneth[5]) und E. Hiedemann[6])

1) J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, 1913.

2) A. J. Dempster, Phys. Rev. **8**. S. 651. 1916; G. P. Harnwell, Phys. Rev. **29**. S. 830. 1927; O. Luhr, J. Chem. Phys. **3**. S. 146. 1935.

3) Ausführliche Literatur in Gmelins Handb. d. anorg. Chem. **8**. S. 267 ff. 1927; ferner bei E. Hiedemann, Ztsch. f. phys. Chem. **153**. S. 210. 1931; **164**. S. 20. 1933.

4) A. Bach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. S. 1388. 1925.

5) F. Paneth, E. Klever u. K. Peters, Ztschr. f. Elektrochem. **33**. S. 102. 1927.

6) E. Hiedemann, a. a. O.

nachwiesen. In allen anderen Fällen war die beobachtete Aktivität des Gases von sehr kurzer Dauer und konnte durch die einfachere Annahme einer Wirkung atomaren Wasserstoffs erklärt werden[1]).

Erst eine Beobachtung von R. Conrad[2]) schien einen physikalischen Nachweis eines neutralen Moleküls H_3 zu bringen. Er entfernte aus einem Kanalstrahl alle geladenen Teilchen durch ein elektrisches Feld. Zerlegte er den restlichen Strahl dann durch das Feld eines Massenspektrographen, so waren wieder, wenn auch in sehr geringer Menge, positive Ionen der Masse 3 nachzuweisen; diese mußten sich auf dem Wege zwischen Vorablenkung und Zerlegungsfeld aus neutralen Teilchen der Masse 3 durch Umladung gebildet haben. Nun war aber kurz vorher das Deuterium entdeckt worden, und E. Hiedemann[3]) machte darauf aufmerksam, daß die von Conrad gefundenen Teilchen vermutlich Moleküle HD waren.

Die theoretische Möglichkeit eines neutralen Moleküls H_3 muß noch offengelassen werden. Man begegnet manchmal der unrichtigen Darstellung, ein solches Molekül in unangeregtem Zustand könne nach dem Pauliprinzip nicht existieren. Das Pauliprinzip[4]) verneint lediglich die Möglichkeit, an ein Wasserstoffmolekül ein drittes, unangeregtes Wasserstoffatom anzulagern; ob ein stabiler Grundzustand oder wenigstens angeregte Zustände eines Moleküls H_3 denkbar sind, ist eine Frage der näheren wellenmechanischen Berechnung.

Die vorliegende Arbeit stellt sich nun die experimentelle Beantwortung der Frage nach der Existenz eines neutralen Moleküls H_3 im Kanalstrahl zur Hauptaufgabe.

Eine weitere Aufgabe war die Aufklärung einer merkwürdigen, schon von J. J. Thomson angeführten Erfahrung: Er erhielt immer dann im Massenspektrogramm eine besonders starke Parabel H_3^+, wenn als Füllgas der Entladungsröhre ein Gas verwendet wurde,

1) Hier müssen neuere Versuche von A. C. Grubb u. A. B. van Claeve, J. Chem. Phys. **3**. S. 139. 1935, erwähnt werden, in denen die zeitliche Abnahme des aktiven Bestandteils des Gases im Sinne einer monomolekularen Reaktion verlief und von einer Wandvergiftung nicht beeinflußt wurde, so daß atomarer Wasserstoff nicht im Spiel zu sein schien. Zu diesen Versuchen ist jedoch zu bemerken, daß keinerlei Maßnahmen getroffen wurden, um die Mitführung von *Ionen* aus der Entladung in den Reaktionsraum zu verhindern. Die beobachteten Reduktionsvorgänge und ihre zeitliche Abnahme würden sich durch eine Wirkung von Ionen H_2^+ oder H_3^+ befriedigend erklären lassen. — Auf eine ähnliche Täuschung durch Wandaufladungen haben auch C. Naegeli u. B. Lambert hingewiesen, Helv. Chim. Acta **15**. S. 1137. 1932.

2) R. Conrad, Ztschr. f. Phys. **75**. S. 504. 1932.

3) E. Hiedemann, Ztschr. f. phys. Chem. **164**. S. 31. 1933.

4) W. Heitler u. F. London, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 455. 1927; W. Jost, Ztschr. f. Elektrochem. **41**. S. 667. 1935.

das aus festem KOH durch Bombardement mit Kathodenstrahlen freigemacht worden war. F. W. Aston[1]) und R. Conrad[2]) bestätigten später diese Beobachtung; sie brachten etwas Ätzkali in das Entladungsrohr, wenn sie eine starke Parabel H_3^+ erhalten wollten.

Schließlich sollte die Untersuchung auch auf den Heliumkanalstrahl ausgedehnt werden. Es war eine merkwürdige Erscheinung aufzuklären, die die auffallende Intensität der Ionen C^+ und O^+ im reinen Heliumkanalstrahl betrifft und auf die später im Zusammenhang eingegangen wird. Ferner sollte untersucht werden, ob das Heliumhydridmolekül HeH im Kanalstrahl neutral vorkommt; auch von diesem Molekül ist nur das positive Ion bekannt.

Versuchsanordnung

Es wurde der in Abb. 1 schematisch dargestellte Thomsonsche Parabelmassenspektrograph benutzt. Die Spannung am Entladungsrohr betrug

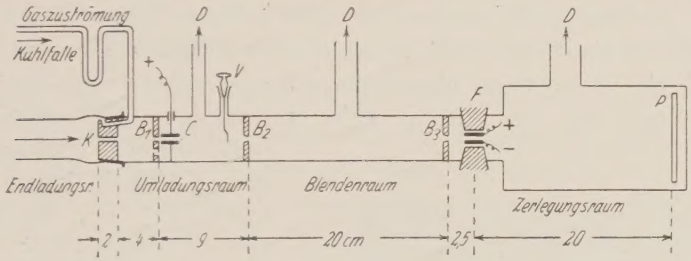


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

20000 Volt, die Stromstärke 2 mA. Die Gaszuströmung wurde durch eine Kapillare mit veränderlichem Strömungswiderstand einreguliert[3]); es war nicht schwierig, beliebig lange Zeit die Entladungsstromstärke auf 5% konstant zu halten, entsprechend einer Konstanz des Gasdruckes von 1%.

Der Kanalstrahl verläßt den Entladungsraum durch die 1 mm weite Kathodenbohrung K und durcheilt den Umladungsraum und den Blendenraum. Die beiden 0,3 mm weiten Lochblenden B_2 und B_3 dienen zur Ausblendung eines feinen Strahles, der bei F durch die beiden parallelen magnetischen und elektrischen Felder zerlegt wird. Auf der photographischen Platte P erscheinen Teilchen gleicher spezifischer Ladung e/m bekanntlich jeweils auf einer Parabelkurve und verteilen sich längs dieser nach ihren Geschwindigkeiten; die Ablenkung negativer Ionen erfolgt in den diagonal gegenüberliegenden Quadranten. Um die photographischen Platten bequem wechseln zu können, wurde die von Conrad angegebene Plattenschleuse benutzt. Bei D sind Anschlüsse an Hg-Diffusionspumpen. V ist eine Strahlenabblendung. Die Blende B_1 und der Vorablenkungskondensator C waren erst beim zweiten Teil der Untersuchung vorhanden.

1) F. W. Aston, „Isotopes", London 1924, S. 72.
2) R. Conrad, a. a. O.
3) J. W. Hiby, Phys. Ztschr. 39. S. 167. 1938.

Als Plattenmaterial bewährte sich ausgezeichnet die Spezialplatte „Q 1“ der Ilford Ltd., Ilford, London. Sie hat hohe Empfindlichkeit, feines Korn, völlige Schleierfreiheit, Lagerfähigkeit von über 1 Jahr, und kostet nur s 5/— das Dutzend 9×12 cm. Die Empfindlichkeit für Massenstrahlen ist nach Angabe der Ilford Ltd. nicht, wie bei Schumannplatten, durch geringen Gelatinegehalt der Emulsion erreicht worden, sondern dadurch, daß durch ein besonderes Verfahren die Konzentration der Halogensilberkörner an der Schichtoberfläche erhöht worden ist, während die Körner einer normalen Platte vor der Trocknung auf den Grund der Emulsion absinken.

Agfa „Autolith“ und andere Reproduktionsplatten erwiesen sich als weniger brauchbar; auch bei langer Expositionszeit erhielt man bei ihnen nur ungenügende Schwärzung. Die Schumannplatten der Agfa haben gegenüber der „Q 1“-Platte den Nachteil gröberen Kornes, außerdem erfordert es besondere Vorsichtsmaßnahmen, sie schleierfrei zu entwickeln.

Nach dem Rezept von V. Schumann[1]) selber hergestellte Schumannplatten waren empfindlich und sehr feinkörnig, neigten aber noch mehr zu Schleierbildung als die Agfa-Platte.

Die Intensitätsabhängigkeit der H_3^+-Parabel vom Füllgas

Es wurde Wasserstoff verschiedener Herkunft verwendet und der Gasdruck stets auf eine Entladungsstromstärke von 2 mA und eine Spannung von 20 000 Volt einreguliert. Die schnellsten Strahlteilchen erhielten so eine Geschwindigkeit von etwa 15 000 Volt. Die Intensität der Parabel H_3^+ wurde jeweils mit der der Atomparabel H_1^+ verglichen. Hierzu wurde die von H. Muckenthaler[2]) angewandte Methode benutzt. Auf der einen Seite der Platte wurde eine Aufnahme des Massenspektrums der Wasserstoffkanalstrahlen (Abb. 2)[3]) mit so langer Exposition gemacht, daß die Parabel H_3^+ mittelgroße Schwärzung zeigte. Dann wurde das elektrische Zerlegungsfeld umgepolt, und auf der anderen Seite der Platte wurden mehrere Auf-

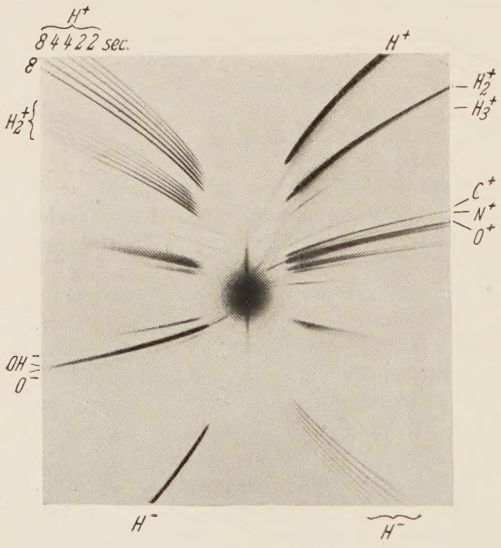


Abb. 2. Wasserstoff, durch Bombardement aus KOH. Oben links 2—8 Sek., rechts 6 Min.

1) Vgl. E. von Angerer, Wiss. Phot., Leipzig 1931, S. 57.
2) H. Muckenthaler, Phys. Ztschr. **35**. S. 851. 1934.
3) Aufnahmen im Verhältnis 3 : 4 verkleinert.

nahmen mit variierten kurzen Expositionszeiten von einigen Sekunden aufgenommen, und zwar jeweils mit etwas verändertem Magnetfeld.

Die Schwärzungen der Parabeln wurden an Stellen gleicher elektrischer Ablenkung (gleicher Abszisse), und zwar an der Stelle größter Schwärzung, nahe dem Parabelkopf, mikrophotometriert. Die Aufnahmen kurzer Exposition lieferten eine Schwärzungskurve $S = f(t$ für die H_1^+-Parabel. Man sucht nun diejenige Parabel von H_1^+ auf, deren Schwärzung mit der H_3^+-Parabel auf der lange exponierten Aufnahme übereinstimmt. Das reziproke Verhältnis der beiden Expositionszeiten ist nach dem Reziprozitätsgesetz $J \cdot t = \text{const}$ gleich dem Verhältnis der Intensitäten der Parabeln H_1^+ und H_3^+. Als Symbol für dieses Verhältnis werde der Quotient H_1^+/H_3^+ gebraucht er ist dem Verhältnis der Teilchenzahlen natürlich nur proportional, da die photographische Wirksamkeit der Kanalstrahlen auch von Teilchenart und Geschwindigkeit abhängt.

Zuerst wurde elektrolytisch hergestellter Wasserstoff untersucht, dann ein Wasserstoff, der das natürliche Isotopenverhältnis des Wassers, $\frac{[H]}{[D]} = 5000$, besaß. Dieser Wasserstoff wurde durch quantitative Zersetzung einiger Tropfen Leitungswasser nach der Methode von A. und L. Farkas[1]) erzeugt: Wasserdampf wird an einer auf etwa 1000° geheizten Wolframdrahtspirale reduziert; der entstandene Wasserstoff wird durch eine Kühlfalle hindurch kontinuierlich abgepumpt und im Vorratsgefäß gesammelt.

Sowohl dieser Wasserstoff wie der elektrolytische ergaben ein Verhältnis $\frac{H_1^+}{H_3^+} = 170 \pm 20$.

Nun wurde, wie seinerzeit von J. J. Thomson angegeben, in einem getrennten Entladungsrohr ein kleiner Tiegel mit festem KOH in den Brennfleck von Kathodenstrahlen gebracht. Das erzeugte Gas, ein Gemisch hauptsächlich von Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff, strömte dann in das eigentliche Kanalstrahlenrohr. Jetzt ergab sich $\frac{H_1^+}{H_3^+} = 300$, gleichgültig, ob die Zuströmung durch eine Kühlfalle ging oder nicht (Abb. 2).

Der nächste Schritt war das Einbringen des KOH in das Kanalstrahlrohr selber; der Gasdruck konnte durch Anschluß einer zweiten Diffusionspumpe mit variabler Absauggeschwindigkeit einigermaßen konstant gehalten werden. H_1^+/H_3^+ war jetzt auf etwa 600 gestiegen. Eine Zunahme an Deuterium gegenüber dem natürlichen

1) A. u. L. Farkas, Nature **132**. S. 894. 1933; Proc. Roy. Soc. **144**. S. 467. 1934.

Isotopenverhältnis, die J. J. Thomson[1]) einmal fand, war nicht festzustellen; sie hätte sich an der negativen Parabel D_1^- bei langen Expositionen zeigen müssen. Die Steigerung des Verhältnisses H_1^+/H_3^+ von 170 auf 600 ließ sich ebenfalls dadurch erreichen, daß man einfach ein Gemisch von Wasserstoff und Luft als Füllgas benutzte. Als Ergebnis ist also festzustellen, daß durch Fremdgaszusätze die Parabel H_3^+ *geschwächt* wurde, wie ja auch zunächst nach dem Bildungsmechanismus eines solchen mehratomigen Molekülions zu erwarten ist.

Die beiden folgenden Beobachtungen geben jedoch eine Erklärung dafür, daß bei Thomson, Aston und Conrad der aus KOH freigemachte Wasserstoff die Bildung von H_3^+ scheinbar begünstigen konnte. Erstens: In einer mit Wasserstoff-Luft-Gemisch betriebenen Entladung herrscht ein bedeutend niedrigerer Gasdruck als in einer auf gleiche Stromstärke und Spannung eingestellten reinen Wasserstoffentladung.

Zweitens: Durchläuft ein Kanalstrahl einen gasgefüllten Raum, so nimmt bekanntlich die Menge der Atomionen H_1^+ in Strahlrichtung nur bis zum (asymptotischen) Erreichen des Umladungsgleichgewichtes ab, um dann konstant zu bleiben; Streuverluste sind bei Drucken unter 10^{-2} mm Hg unmerklich[2]). Dagegen beobachtet man eine ständige Abnahme in Strahlrichtung der Anzahl der H_3^+-Ionen; die Abnahme pro Wegelement ist der noch vorhandenen Anzahl und dem Gasdruck proportional.

Die Intensität eines H_3^+-Kanalstrahls (= Anzahl der Ionen eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls, die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit des Strahles fliegen) betrage in einem bestimmten Punkt $= n_0$; schreitet man in Strahlrichtung um eine Strecke x fort, dann sinkt die Intensität auf $n = n_0 e^{-\frac{p x}{L}}$; dabei ist p = Gasdruck, L = mittlere Weglänge für die Existenz der Ionen H_3^+ bei der Einheit des Gasdruckes. Die Ionen H_3^+ zerfallen offenbar bei Zusammenstößen mit dem ruhenden Gas; welcher der drei möglichen Prozesse:

Zerfall durch Impulsübertragung,
Umladung zum instabilen Molekül H_3,
Umladung zum instabilen[3]) Ion H_3^{++},

1) J. J. Thomson, Nature **133**. S. 280. 1934; Phil. Mag. **17**. S. 1025. 1934.
2) H. Bartels, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 373. 1932.
3) Eine wellenmechanische Berechnung des linearen und dreieckigen Modells eines Ions H_3^{++} durch G. S. Gordadse, Ztschr. f. Phys. **99**. S. 287. 1936, ergab dessen Nicht-Stabilität.

für den Zerfall verantwortlich ist, ließ sich mit der vorhandenen Apparatur nicht entscheiden.

Jedenfalls bewirkt dieser Zerfallsvorgang eine starke Abhängigkeit der Intensität der H_3^+-Parabel vom Entladungsdruck, vor allem dann, wenn der Kanalstrahl aus dem Entladungsraum nicht sofort ins Hochvakuum gelangt. Dieser Fall hat bei der Anordnung von Conrad vorgelegen, ebenfalls bei Thomson, der eine lange Kathodenbohrung benutzte mit entsprechend auf lange Strecke verteiltem Druckabfall.

Abb. 3. Wasserstoff.
Links 5 Min., rechts 2–2–4 Sek.

Bei der vorliegenden Apparatur ließen sich ähnliche Verhältnisse durch eine Drosselung der Absaugung aus dem Umladungsraum herstellen. Abb. 3 wurde mit Wasserstoff aufgenommen; im Entladungs- und Umladungsraum herrschten Drucke von

$$p_1 = 5 \cdot 10^{-2}$$

bzw.

$$p_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg.}$$

Wurde die Entladung mit einem Gemisch

$$H_2 + \text{Luft, } 1:1,$$

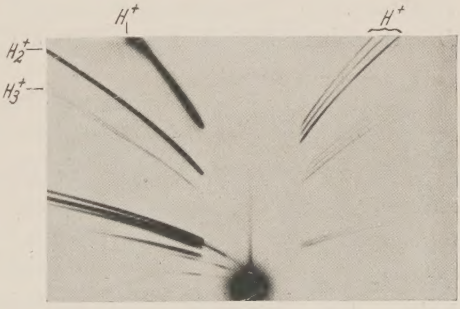


Abb. 4. H_2 + Luft, 1 : 1.
Links 10 Min., rechts 4–4–8 Sek.

betrieben und auf gleiche Stromstärke einreguliert, dann wurden die niedrigeren Drucke $p_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ und $p_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ gemessen; zum Ausgleich der geringeren Wasserstoffkonzentration mußten die Expositionszeiten (Abb. 4) jetzt verdoppelt werden, um ungefähr gleiche Intensität der Atomparabeln zu erreichen. Diesmal hat die Luftbeimischung also deutlich eine *Verstärkung* der Parabel H_3^+ relativ zur Parabel H_1^+ bewirkt.

Die Kenntnis der mittleren Zerfallsweglänge des Ions H_3^+ kann von Interesse sein. Aus den Gleichungen

$$n = n_0 e^{-\frac{p x}{L}} \quad \text{und} \quad n' = n_0 e^{-\frac{p' x}{L}}$$

ergibt sie sich nach Elimination von n_0 zu

$$L = \frac{x\,(p' - p)}{\ln \frac{n}{n'}} .$$

Da die Parabel H_3^+ durch die schwache Parabel HD^+ wegen der gleichen spezifischen Ladung dieser Ionen stets überlagert wird (s. u.), wurde Deuterium als Füllgas benutzt und die Zerfallsweglänge des Ions D_3^+ gemessen; sie dürfte sich von der des H_3^+ nicht wesentlich unterscheiden.

Eine definierte Länge des Umladungsraumes von $x = 15$ cm wurde dadurch erhalten, daß die Kathodenbohrung K durch eine Blende von 0,1 mm Durchmesser ersetzt wurde. Jetzt konnten im Umladungsraum, unabhängig vom Entladungsdruck, nacheinander zwei verschiedene Drucke p und p' eingestellt werden. Bei diesen beiden verschiedenen Drucken und im übrigen gleichen Verhältnissen wurden verschiedene Intensitäten der Parabeln D_3^+ gemessen. Da der Zerfall zwischen B_2 und der Platte P zu vernachlässigen ist, kann man diese Intensitäten für die Werte n und n' in obige Gleichung einsetzen. — Die Messungen ergaben so einen Wert von ungefähr $L = 8$ cm für D_3^+ in Deuterium bei 10^{-2} mm Hg Druck.

Untersuchung des Kanalstrahls auf Existenz neutraler Moleküle H_3 bzw. D_3

Es wurde jetzt (Abb. 1) der Kondensator C (Länge in Strahlrichtung 2 cm, Plattenabstand 3 mm, Ablenkungsspannung 400 Volt) angebracht; die Blende B_1 von 1 mm Durchmesser diente nur zur Begrenzung eines definierten Strahlenbündels, ein Druckabfall wurde durch eine seitliche Bohrung verhindert. In den vier Räumen der Apparatur, die der Wasserstoffkanalstrahl nacheinander durchlief, herrschten die folgenden Gasdrucke:

im Entladungsraum $p_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg,
im Umladungsraum $p_2 = 7 \cdot 10^{-3}$,
im Blendenraum $p_3 = 15 \cdot 10^{-5}$,
im Zerlegungsraum $p_4 = 4 \cdot 10^{-5}$, gemessen mit Mc Leod.

Im Umladungsraum spielt sich also folgendes ab: Bis zum Eintritt in den Kondensator C haben sich im Kanalstrahl viele neutrale Teilchen gebildet. Ein Teil von ihnen wird innerhalb des Kondensators wieder geladen und damit aus dem Strahl abgelenkt werden, die meisten kommen aber hindurch und haben nun bis zum Eintritt ins Vakuum bei der Blende B_2 Gelegenheit, wieder positive Ionen zu bilden.

Wenn die mittleren Umladungswegläugen bekannt sind, ist der Vorgang quantitativ beschreibbar; so ergab sich die durch die Umladungsvorgänge bedingte Schwächung der Atomparabel H_1^+ rechnerisch und experimentell zu etwa 50 %, konnte also durch doppelte Expositionszeit leicht wettgemacht werden.

Abb. 5. Deuterium, wie Abb. 6. Störende Umladungsstreifen

Die Aufnahmen zeigten tatsächlich wie bei Conrad eine sehr schwache Parabel, die von positiven Ionen der Masse 3 herrührte. Auch bei Entladung in Wasserstoff, der aus käuflichem „leichten Wasser" hergestellt wurde, in dem die Deuteriumkonzentration unter 1:200000 betrug, konnte diese Parabel nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden. Doch auch hierbei war noch ein Vorhandensein von HD^+ im Kanalstrahl möglich, denn es ist bekannt, daß in Apparaturen, in denen die Elektroden nicht sehr sorgfältig ausgeheizt werden können, die Wasserstoff- und folglich auch Deuteriumparabeln nie ganz zum Verschwinden gebracht werden können.

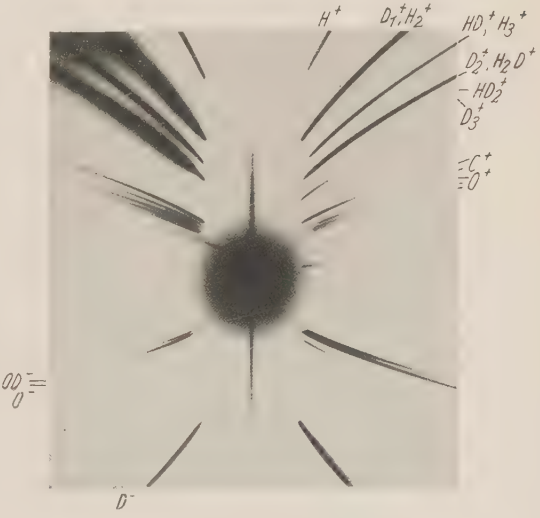


Abb. 6. Deuterium.
Oben links 1 Std., mit Vorablenkung
Oben rechts 1 Min., ohne Vorablenkung

Nun wurde eine Aufnahme mit Deuterium gemacht, welches aus käuflichem „schweren Wasser" durch Zersetzung am Wolframdraht entwickelt wurde; erst durch den Deuteriumkanalstrahl war eine eindeutige Entscheidung zu erwarten, weil sich bei ihm die Parabeln der 2- und 3atomigen Molekülionen nicht über-

lagern. Das Ergebnis zeigt Abb. 6: Während ohne Vorablenkungsfeld die Ionen D_3^+ und HD_2^+ bei einer Exposition von einer Minute sehr stark auftraten (schon bei 1 Sek. waren sie eben sichtbar), war nach Einschaltung der Vorablenkung auch auf einer 1stündigen Aufnahme keine Spur dieser Parabeln vorhanden. Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß die von Conrad beobachteten Teilchen nicht H_3^+, sondern normale Molekülionen HD^+ waren.

Zur Aufnahme Abb. 6 sind noch folgende Bemerkungen zu machen. Erstens: Die 1stündige Aufnahme zeigt eine sehr schwache (auf Reproduktion nicht sichtbare) Parabel von Ionen der Masse 6, deren Kopf an der Stelle doppelter elektrischer Ablenkung (Abszisse) liegt; diese muß von Teilchen herrühren, die in der Entladung als C^+-Ionen beschleunigt wurden, das Vorablenkungsfeld neutral passierten und vor Erreichen der Zerlegungsfelder zu C^{++} umgeladen wurden, wie man sich leicht überlegt. Zweitens: Der Kenner von Parabelspektrogrammen wird bemerken, daß die Umladungsstreifen nicht das gewöhnliche Aussehen haben. Diese werden bekanntlich durch Teilchen erzeugt, die sich während des Durchlaufens der Zerlegungsfelder F oder deren Streufelder umladen; im Normalfall, wenn nämlich elektrisches und magnetisches Feld räumlich zusammenfallen, handelt es sich um diffuse Streifen, die die Parabelmaxima mit dem unabgelenkten Punkt in der Plattenmitte verbinden. Bei Aufnahmen mit Deuterium waren die Umladungsstreifen der stark überexponierten Parabeln sehr hinderlich, weil sie die Stelle überdeckten, an der eine schwache Parabel D_3^+ hätte auftreten können (Abb. 5). Diese Schwierigkeit wurde durch einen kleinen Kunstgriff überwunden. Durch ungleiche Länge der beiden Felder F und eine geringe Verschiebung gegeneinander (Abb. 7) wurde erreicht, daß jeder Umladungsstreifen in zwei breitere, in Ordinatenrichtung verschobene, kaum noch sichtbare Bänder auseinandergezogen wurde, wie hier nicht näher ausgeführt sei.

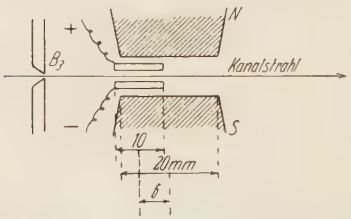


Abb. 7. Anordnung der massenspektrographischen Felder

Es sind nun 2 Fälle denkbar, in denen vorhandene Moleküle H_3 bzw. D_3 sich unserer Beobachtung hätten entziehen können. Erstens kann es sein, daß diese Moleküle nur im angeregten Zustand vorhanden waren und nach Verlust der Anregung zerfielen, daß sie also nur etwa während einer mittleren Anregungsdauer von 10^{-8} Sek. existierten; während dieser Zeit würde D_3 von 15000 Volt Ge-

schwindigkeit nur 0,7 cm zurücklegen. Zweitens könnte die mittlere Umladungsweglänge des neutralen D_3 klein sein gegen die Länge des Kondensators C. In beiden Fällen wären Moleküle D_3 nicht unabgelenkt durch diesen Kondensator hindurchgekommen.

Um diese Möglichkeiten zu berücksichtigen, wurde zunächst der Kondensator C verkürzt, dann auch eine Erniedrigung des Umladungsdruckes vorgenommen, um hierdurch eine Verlängerung der Umladungsweglängen der neutralen Teilchen zu erreichen.

Der Kondensator C erhielt eine Plattenlänge in Strahlrichtung von 2 mm und einen Plattenabstand von 1 mm; ein geerdetes Gehäuse verhinderte die Ausbildung einer Entladung und sorgte dafür, daß das Streufeld so klein wurde, daß seine Ablenkungswirkung zu vernachlässigen war. Die Ablenkungsspannung betrug 800 Volt.

Es wurden Aufnahmen bei Drucken im Umladungsraum von $9 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gemacht. Weitere Erniedrigung dieses Druckes hat deshalb keinen Zweck, weil dann auf dem Wege bis C zu wenig neutrale Teile entstehen können. 1stündige Expositionen zeigten wiederum keine Spur einer Parabel D_3^+.

Eine quantitative Angabe, unter welchem Betrag die Anzahl stabiler oder kurzlebiger Moleküle D_3 im Kanalstrahl nach unserem Ergebnis liegen muß, läßt sich nicht machen, da man über die Umladungsweglängen dieser Teilchen keine Voraussetzungen machen kann. Infolge des großen Expositionsverhältnisses von 1 Std. zu 1 Sek. muß dieser Betrag jedenfalls klein sein.

Diskussion

Neutrale Moleküle D_3 wurden im Kanalstrahl nicht gefunden. Die Ionen D_3^+ und H_3^+ stehen somit in interessantem Gegensatz nicht nur zu den stabilen Molekülen, sondern auch zu den vielen instabilen Bestandteilen der Kanalstrahlen, wie Radikalen usw., die theoretisch neutral existieren können: alle diese Ionen können sich neutral umladen, ohne zu zerfallen.

Die Auffindung eines kurzlebigen, angeregten Moleküls D_3 im Kanalstrahl war aus folgenden Gründen nicht zu erwarten oder vielmehr war nicht wahrscheinlicher, als die eines stabilen Moleküls. Untersuchungen von R. Döpel[1]) haben ergeben, daß bei der Neutralisation von Protonen im Kanalstrahl die eingefangenen Elektronen sofort den Grundzustand erreichen, jedenfalls bei weniger als $1\,^0/_{00}$ der Neutralisationen einen angeregten Zustand. Erst aus dem Grund-

1) R. Döpel, Ztschr. f. Phys. 87. S. 356. 1934. Die Untersuchung umfaßte allerdings nicht die Lymanserie.

zustand kann Anregung erfolgen; die Umladung verläuft strahlungslos; das bewegte Leuchten eines Kanalstrahles emittiert keine Grenzkontinua. Falls man dieses Ergebnis von Döpel auch auf Moleküle übertragen darf, so müßte im Kanalstrahl der Weg vom Ion H_3^+ zu einem neutralen, angeregten H_3 über dessen Grundzustand führen, und dieser ist eben nicht stabil.

Diese Überlegungen gelten nicht für solche Neutralisationsvorgänge, bei denen Ionen sich mit freien Elektronen rekombinieren. Deshalb ist es durchaus möglich, daß in einer Glimmentladung aus H_3^+-Ionen wenigstens angeregte Moleküle H_3 entstehen können und spektroskopisch nachweisbar wären.

Negative Molekülionen H_2^-

Bei Gelegenheit der Wasserstoffaufnahmen wurde auch die Parabel der *negativen* Teilchen der Masse 2 untersucht. Man hat bisher nicht gewußt, ob diese sehr schwache Parabel lediglich von Atomionen D^- herrührt, oder ob sich auch Moleküle H_2^- überlagern. Aus dem Intensitätsverhältnis läßt sich dies bei den vorhandenen großen Unterschieden der Expositionsdauer nicht mehr mit Sicherheit entscheiden.

Die Mikrophotometrierung ergab zunächst, daß die fragliche negative Parabel außer dem Parabelkopf ein zweites Maximum an der Stelle $1\,^1/_2$facher elektrischer Ablenkung aufwies. Sie zeigte also den Typus normaler Atomparabeln: Überlagerung von schnellen Atomen D mit langsameren, die aus Molekülen HD nach der Beschleunigung durch Zerfall entstanden sind und deshalb nur $^2/_3$ der Bewegungsenergie haben. Trotzdem war noch eine Überlagerung durch ein Molekülion H_2^- möglich.

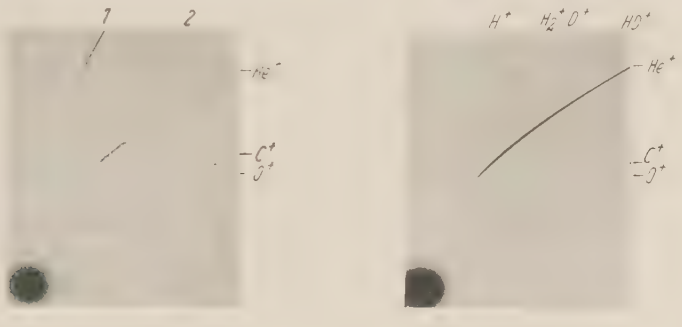
Auch hier war eine Entscheidung durch Analyse eines Deuteriumkanalstrahls möglich, weil bei ihm eine negative Molekülparabel ohne Überlagerung erscheinen würde. Auch bei 1stündiger Exposition war keine Spur von Molekülen D_2^- oder HD^- zu sehen (Abb. 6). Der untersuchte Kanalstrahl befand sich nahezu im Umladungsgleichgewicht. Durch Intensitätsvergleich läßt sich aussagen, daß im Kanalstrahl bei den vorliegenden Bedingungen die Zahl negativer Moleküle D_2^- jedenfalls unter $^1/_{30\,000}$ der Zahl der positiven Moleküle D_2^+ liegt; man darf diese Aussage wohl auch entsprechend auf Wasserstoffmoleküle H_2^- übertragen.

Die Verunreinigungen C^+ und O^+ im Heliumkanalstrahl

H. Muckenthaler (a. a. O.) machte darauf aufmerksam, daß bei Aufnahmen mit gut gereinigtem Helium die Parabeln C^+ und O^+

neben dem stets vorhandenen Wasserstoff in merkwürdig großer Intensität auftreten. Diese Angabe konnte zunächst bestätigt werden (Abb. 8a).

Wurde jedoch in der Apparatur, Abb. 1, die Kathodenbohrung K durch eine 0.1 mm weite Blende ersetzt, so daß der Kanalstrahl aus



a) b)

Abb. 8. Helium, 2 Sek.; Druck im Umladungsraum:
a) 10^{-2} mm Hg b) $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

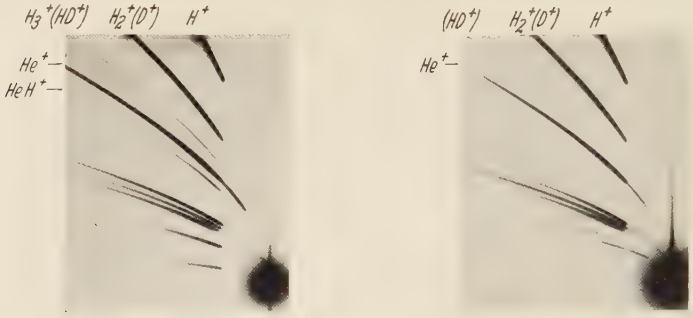
dem Entladungsraum unmittelbar ins Hochvakuum eintrat, so bot sich das völlig veränderte Bild der Abb. 8b: Die Verunreinigungen sind jetzt größenordnungsmäßig schwächer als die Heliumparabel.

Die Erklärung hierfür dürfte sehr einfach sein. Bei der ersten Aufnahme hat das Helium des Kanalstrahls die Möglichkeit, sich ins Umladungsgleichgewicht zu setzen, welches nach den Messungen von P. Rudnick[1]) sehr stark auf der Seite der neutralen Atome liegt. Die positiven Ionen der Verunreinigungen jedoch haben im Helium des Umladungsraumes offenbar wesentlich größere Umladungswegläugen; Messungen liegen hierüber nicht vor, die Annahme stimmt jedoch durchaus mit der Arbeitshypothese für Umladungsvorgänge von R. Döpel[2]) überein. Auf diese Weise ist es erklärlich, daß die Intensität der Heliumionen gegen die der anderen Ionen so stark zurücktritt. Demgegenüber gibt Abb. 8b die wirklichen Intensitätsverhältnisse im Strahl nach Verlassen der Entladung wieder, da der Strahl diesmal im Hochvakuum verlief und keine Umladungen mehr auftreten konnten.

1) P. Rudnick, Phys. Rev. **38.** S. 1342. 1931.
2) R. Döpel, Ann. d. Phys. [5] **16.** S. 1. 1933.

Heliumhydrid und -Deuterid. Das Ion He^-

Das Ion HeH^+ ist schon mehrfach beobachtet worden[1]). Eine wellenmechanische Rechnung von J. Y. Beach[2]) bestätigte die Stabilität seines Grundzustandes, ferner die Instabilität eines Ions HeH^{++}.



a) b)

Abb. 9. Helium + Wasserstoff, 1 : 1, 5 Min.
a) ohne Vorablenkungsfeld b) mit Vorablenkungsfeld

Abb. 9 zeigt das Massenspektrum eines Gemisches von Helium und Wasserstoff. Die Parabel HeH^+ ist schon bei einer Exposition von 2 Sek. sichtbar; nach Anlegen der Vorablenkungsspannung jedoch selbst nicht bei 1 stündiger Exposition. Das Ion HeH^+ ist also vom gleichen Typus wie das Ion H_3^+, es zerfällt bei Neutralisation im Kanalstrahl. Ebenso verhielt sich das Ion HeD^+ bei Aufnahmen mit Helium–Deuterium-Gemisch.

Bei reinen Heliumaufnahmen zeigte sich eine schwache Parabel He^-; ihre Intensität bei Umladungsgleichgewicht ist größenordnungsmäßig $1\,{}^0/_{00}$ der der positiven Parabel He^+. Die Existenz des negativen Heliumions im Kanalstrahl ist hierdurch sichergestellt. Eine ältere, subjektive Beobachtung Döpels[3]) mußte als zweifelhaft gelten, hatte er doch auch eine starke Parabel H_2^- beobachtet, was nur auf eine Täuschung durch Umladungsstreifen zurückgeführt werden kann. In der Glimmentladung ist He^- nach O. Tüxen[4]) nicht vorhanden.

1) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43.** S. 103. 1933; H. Lukanow u. W. Schütze, Ztschr. f. Phys. **82.** S. 610. 1933.
2) J. Y. Beach, J. Chem. Phys. **4.** S. 353. 1936.
3) R. Döpel, Ann. d. Phys. **76.** S. 1. 1925.
4) O. Tüxen, Ztschr. f. Phys. **103.** S. 463. 1936.

Zusammenfassung

1. Die Intensitätsabhängigkeit der massenspektrographischen Parabel H_3^+ vom Füllgas der Entladungsröhre wurde untersucht. Beimischung von Sauerstoff, Luft usw. zum Wasserstoff–Füllgas verminderte die Intensität der Parabel H_3^+ relativ zur Atomparabel.

2. Es wurde gezeigt, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen durch Fremdgasbeimischung eine Verstärkung der Parabel H_3^+ eintreten kann, da infolge des bei gleichen Entladungsbedingungen verminderten Gasdruckes dann weniger der bereits beschleunigten Ionen zerfallen.

3. Die mittlere Zerfallsweglänge der Ionen D_3^+ in Deuterium von 10^{-2} mm Hg Druck wurde zu $L = 8$ cm gemessen.

4. Es wurde eine Methode angegeben, die Intensität störender Umladungsstreifen herabzusetzen.

5. Nach einer von R. Conrad angegebenen Methode wurde ein Kanalstrahl auf die Anwesenheit von neutralen Molekülen D_3 untersucht. Weder stabile noch kurzlebige, angeregte Teilchen waren nachweisbar; letztere sind im Kanalstrahl auch nicht zu erwarten.

6. Negative Moleküle D_2^- wurden im Kanalstrahl nicht gefunden; ihre Anzahl lag unter $^1/_{30000}$ der Zahl der positiven Moleküle.

7. Das Hervortreten von Verunreinigungen im Heliummassenspektrum ließ sich auf die großen Unterschiede in den Umladungsweglängen der positiven Ionen zurückführen.

8. Neutrale Moleküle HeH und HeD konnten im Kanalstrahl nicht festgestellt werden.

9. Das negative Heliumion He^- wurde gefunden.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Vor allem aber fühle ich mich Herrn Prof. Dr. E. Rüchardt, unter dessen spezieller Anleitung ich diese Untersuchungen ausführen durfte, für die Anregung zu der Arbeit und für sein durch viele Besprechungen und Ratschläge bewiesenes, außerordentliches Interesse zu größtem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Ich wurde am 26. August 1909 in Totteridge bei London geboren. Meine Mutter Gladys geb. Biram ist Schottin, mein Vater Dr. phil. Walther Hiby (1935 gestorben) war Westfale. Mein Vater hatte in Genf und Heidelberg Chemie studiert; er war Leiter einer großen Kokereibaufirma.

Wir lebten bis 1914 in England, während des Krieges in Deutschland, nach 1919 in Holland. Von Quarta bis zur Reifeprüfung (1928) hatte ich eine zusammenhängende Schulausbildung auf der Deutschen Oberrealschule im Haag. Nach einem freiwilligen, praktischen Jahr in Maschinenfabriken und einer kurzen Ausbildung in einer Bank studierte ich Experimentalphysik, erst kurz in Bonn und Berlin, dann 11 Semester an der Universität München.

Julius Walther Hiby

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 37/39